

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7336

(P2003-7336A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-188963 (P2001-188963)

(22) 出願日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐々木 幸夫

神奈川県秦野市南矢名1130-72

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率及び保存特性に優れた非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒にリチウム塩を溶解してなり、かつフッ素化されたニトリル化合物を含有する電解液を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極、並びに非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を含む非水系電解液二次電池であって、電解液中にフッ素化されたニトリル化合物を含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 フッ素化されたニトリル化合物が、フルオロアセトニトリル、 $\alpha$ -フルオロプロピオニトリル、及び $\beta$ -フルオロプロピオニトリルよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 電解液中のフッ素化されたニトリル化合物が、電解液の0.01～10重量%を占めることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 非水溶媒が、炭素数3～9のラクトン化合物又は環状カーボネートが20容量%以上を占め、かつこれを含めて炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル、及び鎖状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれたものが70容量%以上を占める混合溶媒であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項6】 リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.34nmの炭素材料であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池に関する。詳しくは特定の非水系電解液を使用することにより、充放電効率を向上させ、高温下でも充放電効率及び保存特性に優れている非水系電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望され

ている。現在、正極に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等の金属酸化物塩、負極に金属リチウムの他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料や、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Si}$ 等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0003】しかしながら、これらリチウム二次電池においては、正極及び／又は負極上において、電解液の溶媒の分解が起こることが知られており、このことが充放電効率や保存特性の低下の原因となっている。例えば、黒鉛を単独で、又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な他の材料と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、リチウム一次電池で一般に好んで使用されるプロピレンカーボネートを主溶媒とする電解液を用いると、黒鉛表面で溶媒の分解反応が激しく進行して黒鉛へのスムーズなリチウムの吸蔵及び放出が不可能になる。

【0004】一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないので、非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が少量ずつ分解を起こすために充放電効率の低下が起こるという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】非水系電解液二次電池においては、電解液の分解を最小限に抑え、充放電効率が高く、かつ高温下でも保存特性の優れた高エネルギー密度のものを実現する為に、電極上にリチウムイオン透過性で安定性のよい保護被膜を生成させることが提案されており、このような保護被膜を生成させる材料を含む電解液が望まれている。本発明は、このような要望に応えようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、非水系電解液二次電池の電解液として、フッ素化されたニトリル化合物を含有するものを使用することにより、初期の充電時から電極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成し、過度の電解液の分解が抑制されるので、充放電効率及び保存特性を向上させ得ることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極、並びに非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を含む非水系電解液二次電池において、電解液としてフッ素化されたニトリル化合物を含有するものを用いることを特徴とするものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いる電解液の非水溶媒の主体をなすものとしては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状エステル、環状エー

テル、鎖状エーテル、含硫黄有機溶媒など、二次電池用非水電解液の溶媒として知られているもののなかから、適宜選択して用いることができる。これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上を混合して用いても良い。好適な溶媒としては、炭素数が3～9の環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテルが挙げられる。これらの溶媒の好ましい具体例のいくつかを下記に示す。

【0009】環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート。これらのなかでもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートがより好ましい。ラクトン化合物： $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン。なかでも $\gamma$ -ブチロラクトンがより好ましい。

【0010】鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ- $n$ -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 $n$ -プロピルイソプロピルカーボネート、ジ- $n$ -ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ- $t$ -ブチルカーボネート、 $n$ -ブチルイソブチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $t$ -ブチルカーボネート、イソブチル- $t$ -ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、 $t$ -ブチルメチルカーボネート、エチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、 $t$ -ブチルエチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、イソブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、 $t$ -ブチルイソプロピルカーボネート。これらのなかでもジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートがより好ましい。

【0011】鎖状カルボン酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸- $n$ -プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸- $n$ -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸- $t$ -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸- $n$ -プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸- $n$ -ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸- $t$ -ブチル。これらのなかでも酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがより好ましい。

【0012】鎖状エーテル：ジメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン。これらのなかでもジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

環状エーテル：テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラ

ン、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン。

含硫黄有機溶媒：テトラメチレンスルホン、3-メチルテトラメチレンスルホン、テトラメチレンスルホキシド、1, 3-プロパンスルホン、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド。

本発明で用いる電解液の非水溶媒として特に好ましいのは、炭素数3～9のラクトン化合物又は環状カーボネートが20容量%以上を占めており、かつこれを含めて炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルよりなる群から選ばれたものが70容量%以上を占める混合溶媒である。

【0013】本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては非水電解液の溶質として用い得ることが知られているもののなかから適宜選択して用いることができる。そのいくつかを例示すると、

無機リチウム塩：LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlF<sub>4</sub>等の無機フッ化物塩、LiClO<sub>4</sub>、LiBrO<sub>4</sub>、LiIO<sub>4</sub>、等の過ハロゲン酸塩  
有機リチウム塩：LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等の有機スルホン酸塩、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、LiPF(CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>、LiPF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>5</sub>、LiPF<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、LiPF<sub>3</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>5</sub>、LiPF<sub>2</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiB(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、LiBF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)、LiB(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiBF(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、LiB(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、LiBF(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>2</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>3</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、LiB(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、LiBF(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>2</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)等の、フッ素の一部をパーフルオロアルキル基で置換した無機フッ化物塩フルオロホスフェート及びパーフルオロアルキルの含フッ素有機リチウム塩。

【0014】これらのなかでもLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiBF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びLiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>がより好ましい。なおこれらの溶質は2種類以上を混合して用いても良い。電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5～3モル／リットルである。

ことが好ましい。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が低すぎて好ましくなく、逆に濃度が高すぎても、粘度が上昇して電気伝導率が低下し、また低温での析出が起こりやすくなるため、電池の性能が低下し好ましくない。

【0015】本発明で用いる電解液は、上述の溶媒及び溶質に加えて、フッ素化されたニトリル化合物、すなわちシアノ基で置換された炭化水素化合物の水素原子の少なくとも一個が、フッ素原子で更に置換された構造の化合物を含有している。この化合物には更に他の置換基が存在していてもよい。本発明で用いるのに好適な、フッ素原子で置換されたニトリル化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0016】鎖状ニトリル化合物；フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、 $\alpha$ -フルオロプロピオニトリル、 $\beta$ -フルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジフルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジフルオロプロピオニトリル、 $\beta$ 、 $\beta$ -ジフルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ -トリフルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -トリフルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -テトラフルオロプロピオニトリル、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -テトラフルオロプロピオニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル

【0017】脂環式ニトリル化合物；2-フルオロシクロヘキサンカルボニトリル、3-フルオロシクロヘキサンカルボニトリル、4-フルオロシクロヘキサンカルボニトリル、2,3-ジフルオロシクロヘキサンカルボニトリル、2,4-ジフルオロシクロヘキサンカルボニトリル、2,5-ジフルオロシクロヘキサンカルボニトリル、2,6-ジフルオロシクロヘキサンカルボニトリル。

芳香族ニトリル化合物；2-フルオロベンゾニトリル、3-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、2,3-ジフルオロベンゾニトリル、2,4-ジフルオロベンゾニトリル、2,5-ジフルオロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル。

【0018】なお、ニトリル化合物は、一般にフッ素化の程度が大きくなると不安定になりやすく、製造も困難になること、さらに、パーフルオロ化すると溶解度の低下を招きやすいことから、フルオロアセトニトリル、 $\alpha$ -フルオロプロピオニトリル、 $\beta$ -フルオロプロピオニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、3-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル等のモノフルオロニトリル化合物を用いるのが好ましい。なかでもフルオロアセトニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、3-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリルがより好ましい。

【0019】フッ素化されたニトリル化合物は二種類以上を併用してもよく、例えば分離困難な異性体混合物を

分離せずに用いることができる。フッ素化されたニトリル化合物は電解液の0.01～10重量%を占めるのが好ましく、0.1～5重量%を占めるのがより好ましい。含有量が少なすぎると電極上に十分な被膜を形成することができず、逆に多すぎると被膜生成に余剰となる分が電池特性に悪影響を及ぼす。なお、電解液中には、上述の溶媒の主体をなすカーボネート、エステル又はエーテル、溶質、及びフッ素化されたニトリル化合物以外に、常用の種々の化合物を含有させることもできる。

【0020】負極の材料としては、金属リチウム、リチウム合金のほかリチウムを吸蔵及び放出し得るものであれば特に限定されない。例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料、金属酸化物材料などが挙げられる。

【0021】これらのうち、炭素材料、特に種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛、精製天然黒鉛、又はこれらにピッチを含む種々の表面処理を施した黒鉛材料を用いるのが好ましい。なかでも学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.34nm、特に0.335～0.337nmであるものを用いるのが好ましい。黒鉛材料は灰分の少ないものを用いるのが好ましく、通常は灰分が1重量%以下のものを用いる。灰分が0.5重量%以下、特に0.1重量%以下で、かつ学振法によるX線回折で求めた結晶サイズ(Lc)が30nm以上のものを用いるのが好ましい。更に結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上であるのが好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。また、黒鉛材料は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が1 $\mu$ m～100 $\mu$ m、特に3 $\mu$ m～50 $\mu$ mのものを用いるのが好ましい。メジアン径が5 $\mu$ m～40 $\mu$ m、特に7 $\mu$ m～30 $\mu$ mのものを用いるのが最も好ましい。黒鉛材料のBET法比表面積は、通常0.5m<sup>2</sup>/g～25.0m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは0.7m<sup>2</sup>/g～20.0m<sup>2</sup>/gである。BET法比表面積が1.0m<sup>2</sup>/g～15.0m<sup>2</sup>/g、特に1.5m<sup>2</sup>/g～10.0m<sup>2</sup>/gのものを用いるのが最も好ましい。また黒鉛材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>A</sub>(ピーク強度I<sub>A</sub>)、及び1350～1370cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>B</sub>(ピーク強度I<sub>B</sub>)を有し、かつその強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>が0～0.5であり、1580～1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅が26cm<sup>-1</sup>以下、1350～1370cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅が25cm<sup>-1</sup>以下であれば更に好ましい。

【0022】またこれらの炭素材料にリチウムを吸蔵及び放出可能な他の負極材を混合して用いることもできる。炭素材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な負極材としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、

Ba等の金属とLiの合金、またはこれら金属の酸化物等の金属酸化物材料、リチウム金属が挙げられるが、なかでもSn酸化物、Si酸化物、Al酸化物、Sn、Si、Alのリチウム合金、金属リチウムなどを用いるのが好ましい。これらの負極材料も2種類以上混合して用いても良い。

【0023】これらの負極材料を用いて負極を製造するのは常法により行えばよい。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができる。また、負極材料に結着剤等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0024】電極の製造に用いる結着剤、増粘剤、導電材などとしては、電極製造時に使用する溶媒に安定であり、かつ電解液及び電池に用いる他の材料に対して安定な材料であれば特に限定されない。結着剤としては、通常はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等が用いられる。

【0025】また増粘剤としては通常は、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が用いられる。導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような導電性炭素材料が用いられる。負極用集電体には、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中でも薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0026】本発明の電池を構成する正極の材料としては、通常はリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料が用いられる。正極も上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。

【0027】正極用集電体には、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中でも、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で好ましい。負極と正極とを隔離するセパレータは、電解液に対して安定で、保液性の優れたものを選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【0028】本発明に係る非水系電解液二次電池は、フッ素化されたニトリル化合物を含む電解液を用いる以外は、常法により製作することができる。電池の形状も、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット

電極及びセパレータを積層したコインタイプなど、任意の形状とすることができる。

【0029】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、正極、負極及びこれを用いたコイン型電池の作製、並びにその評価は下記により行った。

【0030】正極の作製；正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$  85重量%に、カーボンブラック6重量%及びポリフッ化ビニリデンKF-1000（呉羽化学社製、商品名）9重量%を加えて混合し、これに更にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状とした。これを正極集電体である厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0031】負極の作製；X線回折における格子面（002面）のd値が0.336nm、結晶子サイズ（Lc）が、264nm、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17 $\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が8.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_A$ （ピーク強度 $I_A$ ）及び1350~1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_B$ （ピーク強度 $I_B$ ）を有してその強度比 $R = I_B/I_A$ が0.15であり、1580~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が22.2 $\text{cm}^{-1}$ である人造黒鉛粉末KS-44

（ティムカル社製、商品名）94重量%に、蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴムを固形分で6重量%となるように加えた。これをディスペルザーで混合し、スラリー状としたものを、負極集電体である厚さ18 $\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0032】コイン型セルの作製；正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を收容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0033】コイン型セルの評価；25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで0.5mA定電流で充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率と定義した。また、4サイクル後に同一条件にて充電したのち充電状態で85℃で72時間保存した後、放電させ、このときの放電容量を4サイクル目の充電容量で割った値を保存特性と定義した。

【0034】実施例1

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、フルオロアセトニトリルを2重量

%となるように溶解した。これにLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。なおLiPF<sub>6</sub>は乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥して用いた。

#### 【0035】実施例2

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、 $\alpha$ -フルオロプロピオニトリルを2重量%となるように溶解した。これにLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0036】実施例3

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、2-フルオロベンゾニトリルを2重量%となるように溶解した。これにLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0037】実施例4

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、ビニレンカーボネート及びフルオロアセトニトリルをそれぞれ2重量%となるように溶解した。これにLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0038】実施例5

プロピレンカーボネートにフルオロアセトニトリルを2重量%となるように溶解した混合液に、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0039】実施例6

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、フルオロアセトニトリルを2重量%となるように溶解した。これにLiBF<sub>4</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0040】実施例7

$\gamma$ -ブチロラクトンにフルオロアセトニトリルを2重量%となるように溶解した混合液に、LiBF<sub>4</sub>を1モル

／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0041】実施例8

$\gamma$ -ブチロラクトンにフルオロアセトニトリルを2重量%となるように溶解した混合液に、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0042】比較例1

容量比でエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1の混合液に、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0043】比較例2

プロピレンカーボネートに、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0044】比較例3

$\gamma$ -ブチロラクトンに、LiBF<sub>4</sub>を1モル／リットルとなるように溶解して電解液を調製した。

#### 【0045】

#### 【表1】

表 1

	2サイクル目 充放電効率／%	85°C72時間放置後 保存特性／%
実施例1	99.2	77.3
実施例2	99.1	76.8
実施例3	99.6	74.1
実施例4	99.2	86.4
実施例5	99.4	72.1
実施例6	99.2	70.8
実施例7	99.2	76.2
実施例8	99.5	78.5
比較例1	95.7	65.2
比較例2	動作せず	動作せず
比較例3	95.7	65.2

フロントページの続き

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL07 AM03  
AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ13  
5H050 AA08 BA17 CA08 CB07 HA01  
HA13